

International Application Disclosed Based on Patent Cooperation Treaty

International Intellectual Property Organization

International Office

International patent classification C 08L 11/02,

C 08 K 5/29, 5/3432, 5/13, 5/3417, 5/08

International Application Number: PCT/JP02/03954

Language of international application: Japanese

Language of international disclosure: Japanese

Priority right data:

Japan patent No. 2001-122396 April 20, 2001 JP

Japan patent No. 2001-152353 May 22, 2001 JP

Japan patent No. 2001-152354 May 22, 2001

Japan patent No. 2001-153688 May 23, 2001

Applicant: Denki Kagaku Kogyo K.K.

4-1, 1-chome, Yurakucho, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-8455, Japan

Inventor; and Inventor and Applicant (only in US)

Kiyoshi Sunada

Denki Kagaku Kogyo K.K., Seikai Plant, 2209, Seikai Oaza, Seikaicho, Nishikenjo-gun, Nigata, 949-0305, Japan

Kosuke Watanabe

Denki Kagaku Kogyo K.K., Seikai Plant, 2209, Seikai Oaza, Seikaicho, Nishikenjo-gun, Nigata, 949-0305, Japan

Assigned representative: Kenji Senmyo

38, Torimoto Kogyo Bldg., Matsukacho, Kanda-Higashi, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0042,

Japan

Appointed countries (domestic): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, Z, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Appointed countries (wide area): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasia patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europe patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Attached disclosure document: international investigation report

Title: LATEX COMPOSITION

Abstract: This invention offers a polychloroprene based latex composition which has excellent fade resistance. Combining one of the following: formamidine compound which has a specific structure, hindered amine base compound, phenol compound, benzotriazole compound, benzophenone compound, or combinations of these with polychloroprene based latex produces a polychloroprene

based latex composition which has excellent fade resistance s. Adhesives which use this material show excellent fade resistance without damaging adhesive properties.

Detailed report

## LATEX COMPOSITION

(Technical field)

This invention is concerning a polychloroprene based latex composition which can be used for impregnating paper, fiber binder, or adhesive, etc.

(Technical background)

Former methods to improve fade resistance of polychloroprene based latex compositions consist of adding a phenol based antioxidant or zinc oxide.

For example, in Japan patent No. 2000-86821 (Denki Kagaku Kogyo K.K.), improving fading under UV rays less than 300 nm wavelength by combining a phenol based compound with a specific structure into a polychloroprene based latex is suggested.

Also, in Japan patent No. H 11-2095223 (Denki Kagaku Kogyo K.K.), improving fade resistance of a polychloroprene based latex composition by combining corpuscle zinc oxide with 200 nm average grain diameter is suggested.

However, with the prior arts, there are cases when fade resistance is insufficient, and improvement has been sought.

The object of this invention is to offer a new compound of polychloroprene based latex which has excellent fade resistance.

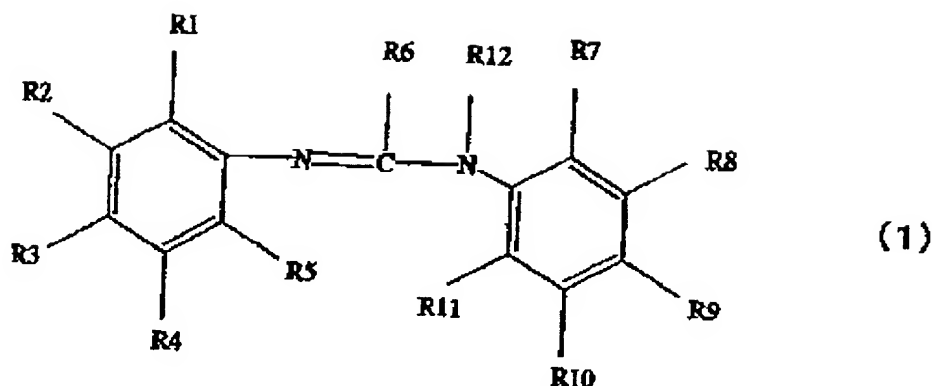
(Disclosure of invention)

The inventors of this invention made thorough research in order to attain the above object. As a result, it was found that fade resistance can be improved a great deal by combining one of the following: formamidine compound which has a specific structure, hindered amine base compound, phenol compound, benzotriazole compound, benzophenone compound, or a combination of these with polychloroprene based latex, and this finding led to the completion of this invention. By adding a tackiness agent to the polychloroprene based latex composition above, adhesive with excellent fade resistance has been also invented.

1.

Polychloroprene based latex composition which has characteristic that it contains polychloroprene based latex and a formamidine compound that is indicated by the following chemical formula (1).

Chemical formula (1)

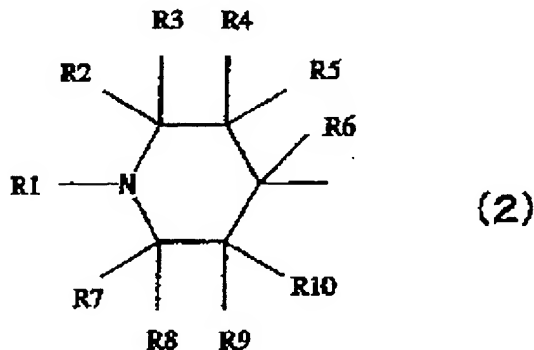


(In the formula, R1 to R11 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms or substitution alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

2.

The polychloroprene based latex composition in 1 which contains a hindered amine based compound which has at least one functional group expressed by the following chemical formula (2).

Chemical formula (2)

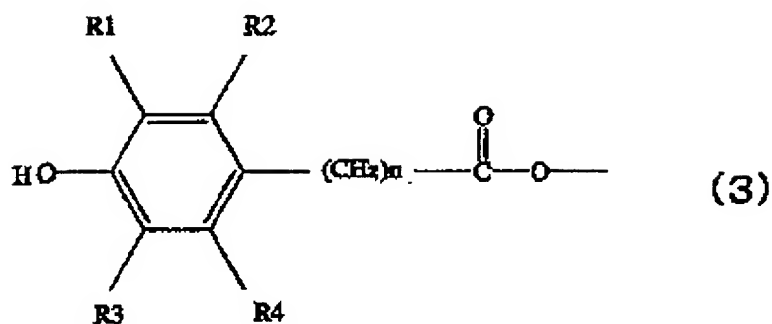


(In the formula, R1 to R10 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms or substitution alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

3.

Polychloroprene based latex composition in 1 or 2 which contains a phenol based compound which has at least one functional group expressed by the following chemical formula (3).

Chemical formula (3)

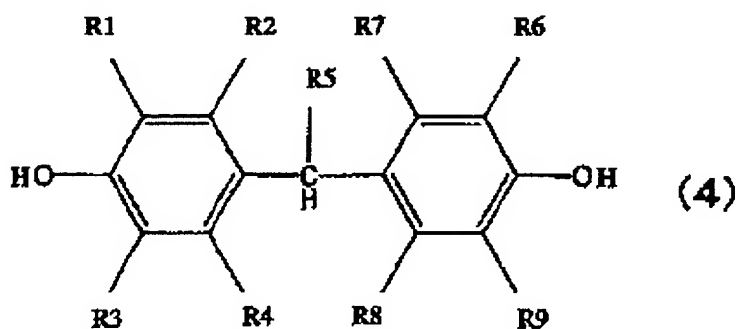


(In the formula, R1 to R4 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 5 carbon atoms, and they can be either identical or different. n indicates an integer from 1 to 10.)

4

Polychloroprene based latex composition in 1 to 3 which contains a phenol compound expressed by the following chemical formula (4).

Chemical formula (4)

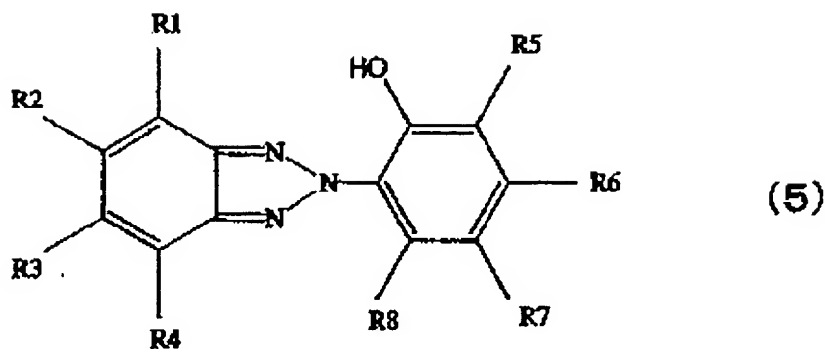


(In the formula, R1 to R9 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 5 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

5

Polychloroprene based latex composition in 1 to 4 which contains a benzotriazole compound expressed by the following chemical formula (5).

Chemical formula (5)

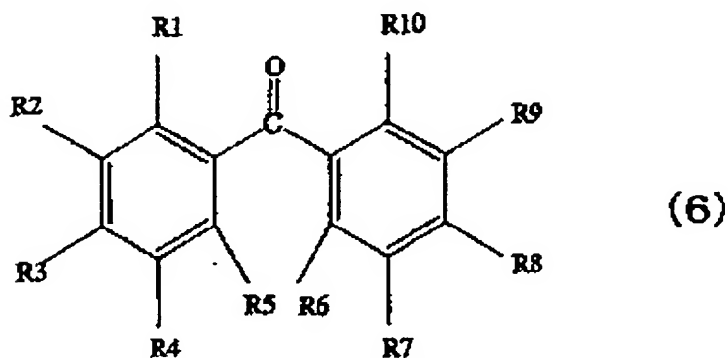


(In the formula, R1 to R8 show hydrogen atoms, halogen atoms, or alkyl groups with 1 to 5 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

6

Polychloroprene based latex composition in 1 to 5 which contains a benzophenone compound expressed by the following chemical formula (6).

Chemical formula (6)



(In the formula, at least one of R1 to R10 is a hydroxyl group and the remaining show halogen atoms, or sulfuric acid, or alkyl groups with less than 20 carbon atoms, or substitution alkyl groups with less than 20 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

7

Polychloroprene based latex composition which contains polychloroprene based latex, a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5), and a benzophenone compound expressed by chemical formula (6).

8

Polychloroprene based latex composition which contains a hindered amine based compound which has at least one functional group expressed by the chemical formula (2), a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5), or a benzophenone compound expressed by chemical formula (6).

9

Polychloroprene based latex composition which contains a phenol based compound which has at least one functional group expressed by chemical formula (3) and/or a phenol compound expressed by chemical formula (4) and a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5), or a benzophenone compound expressed by chemical formula (6).

10

Polychloroprene based latex composition which contains a hindered amine based compound which has at least one functional group expressed by chemical formula (2) and/or a phenol compound expressed by chemical formula (4) and a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5).

11

Polychloroprene based latex composition in 1 to 10 where the total amount of compound expressed by chemical formula (1) to (6) is 0.01 to 30 mass parts per 100 mass parts by solid conversion of polychloroprene latex.

12

Polychloroprene based latex composition stated in 1 to 11 where zinc oxide is contained for 0.01 to 50 mass parts per 100 mass parts by solid conversion of polychloroprene latex.

13

Adhesive which contains the polychloroprene based latex composition in any claim from 1 to 12 above.

14

Adhesive which has a tackiness agent in the polychloroprene based latex composition in any claim from 1 to 12 above.

(Best examples of practicing this invention)

In the following, the content of this invention is going to be explained in detail.

The polychloroprene based latex in this invention has a polymer or copolymer acquired from polymerizing 2-chloro-1, 3-butadiene (will be called chloroprene in the following) alone, or a monomer mixture of at least one kind of monomer that can be co-polymerized with chloroprene in the presence of an emulsifier and/or dispersing agent with water as a medium as its main component.

Monomers which can be co-polymerized with chloroprene include, for example, 2,3-dichloro-1,3-butadiene, 1-chloro-1,3-butadiene, butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, acrylic acid and its esters, methacrylic acid and its esters, etc. If necessary, it is possible to use two or more kinds.

In this invention, the monomer which can be co-polymerized with chloroprene is a vinyl monomer containing a carboxyl group. Examples of this vinyl monomer containing a carboxyl group include, for instance, methacrylic acid, acrylic acid, crotonic acid, fumaric acid, maleic acid, citraconic acid, etc. If necessary, you can use two or more kinds of vinyl monomer containing

carboxyl groups. Among these, methacrylic acid (also called 2-methyl propenoate, or  $\alpha$ -methyl acrylate) is especially easy to control during emulsification polymerization.

It has been known that adhering strength in normal conditions, waterproof adhering strength, an heat-resistant adhering strength can be improved by adding various conventional kinds of crosslinking agents when Polychloroprene based latex where a carboxyl group has been introduced into the polymer chain is used for adhesive by co-polymerization.

When polychloroprene based latex is manufactured using a vinyl monomer containing a carboxyl group the amount of a vinyl monomer containing a carboxyl group should be 0.01 to 10 mass parts per 100 mass parts of the entire monomer. If the vinyl monomer containing a carboxyl group is less than 0.01 mass part, crosslinking reaction with various crosslinking agents cannot be expected. On the other hand, if the vinyl monomer containing a carboxyl group is more than 10 mass parts, there are cases that the pot life when crosslinking agent is added becomes short, which is not preferred.

Emulsifiers and/or dispersing agents used for emulsification polymerization of the polychloroprene based latex in this invention are not restricted specifically. Various kinds of anions, nonions, or cations that are normally used for polychloroprene latex can be used. Emulsifiers for anion types include carbonic acid, ester sulfate, etc. For example, there are alkali metal salts of rhodine acid, alkyl sulfonate with 8 to 20 carbon atoms, alkyl aryl sulfate, or a condensation of sodium naphthalene sulfonate and formaldehyde. Specific examples of nonion types include polyvinyl alcohol or its copolymers (for example, copolymer with acryl amide), polyvinyl alcohol or its copolymers (for example, copolymer with maleic acid), polyvinyl pyrrolidone or its copolymers (for example, copolymer with vinyl acetate), or chemically modified products of these (co)polymer, or cellulose based derivatives (hydroxy ethyl cellulose), etc. Specific examples of the cation type include aliphatic amine salt, aliphatic quaternary ammonium salt, etc. For example, there are octadecyl trimethyl ammonium chloride, dodecyl trimethyl ammonium chloride, dilauryl dimethyl ammonium chloride, etc.

The amount of emulsifier and/or dispersing agent in the polychloroprene based latex in this invention should be 0.5 to 10 mass parts per total 100 mass parts of initial monomer. If it is less than 0.5 mass part, emulsifying power is not sufficient. On the other hand, if it exceeds 10 mass parts, when the latex composition is used for adhesive, water-proof adhering strength will fall.

Polymerization conditions for the (co)polymer in this invention are not specifically restricted. By selecting and controlling polymerization temperature, polymerization catalyst, chain transfer agent, polymerization stopper, final polymerization ratio, de-monomer, condensation condition, etc., appropriately, it is possible to adjust the solid concentration, molecular weight of toluene soluble part, toluene insoluble part (amount containing gel), etc.

Although the degree of polymerization of the (co)polymer of this invention is not restricted, in order to perform polymerization reaction smoothly, it is preferred to set the polymerization temperature at 10 to 50°C. The polymerization catalyst is persulfate such as potassium persulfate or organic peroxide such as tert-butyl hydro peroxide, etc., and it is not restricted specifically.

The kinds of chain transfer agents of (co)polymer of this invention are not restricted specifically. Products normally used for emulsification polymerization of chloroprene can be used. For instance, you can use conventional chain transfer agents such as long chain alkyl mercaptane groups such as n-dodecyl mercaptane or tert-dodecyl mercaptane; dialkyl xanthogendisulfide or ethyl xanthogendisulfide; iodoform, etc.

Also, the polymerization stopping agent (polymerization prohibitor) of the (co)polymer of this invention is not restricted specifically. For example, you can use 2,6-tert-butyl-4-methyl phenol, phenothiazine, hydroxyamine, etc.

The final polymerization ratio of the (co)polymer of this invention is not restricted specifically, and it can be adjusted freely. Unreacted monomer is removed by de-monomer operation. This removal method is not restricted either.

The solidity concentration of the polychloroprene latex of this invention can be adjusted as necessary by condensing or diluting it with water, etc. Condensation methods include reduced pressure condensation, etc., but it is not restricted specifically. When the drying speed of adhesive or shelf life of the main agent of the adhesive is considered, the solid concentration of the polychloroprene latex should be 40 to 65 mass %. In this range, 45 to 62 mass % is good.

In the case of polychloroprene based latex of this invention, if the toluene insoluble part (gel amount) of the (co)polymer is 5 to 70 mass %, adhesive with an excellent balance of initial adhering strength and adhering strength at normal conditions can be made. If the toluene insoluble part is less than 5 mass %, adhering strength at normal conditions is insufficient. On the other hand, if it exceeds 70 mass %, adhering strength at the early stage may be insufficient.

Suitable formamidine compounds expressed by chemical formula (1) used for the polychloroprene based latex composition of this invention include ethyl 4-[[[(ethylphenylamino) methylene] amino]benzoate, N-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N'-methyl-N'-phenylformamidine, etc.

The hindered amine based compound expressed by chemical formula (2) in this invention can be dimethyl succinate-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine polycondensation, poly[{6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-diyl} {(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino}, N,N-bis-(3-aminopropyl) ethylene diamine-2,4-bis [N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-pyridyl)amino]-6-chloro-1,3,5-triazine condensation, bis (1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, 2-(3,5-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)2-n-butyl bis malonate (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl), 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl/tridecyl-1,2,3,4-butane tetra carboxylate, etc.

The phenol based compound which has a functional group expressed by the above chemical formula (3) in this invention can be, for example, n-octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)propionate, tetrakis-[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate] methane, bis[3,3'-bis-(4'-hydroxy-3'-tert-butylphenyl)butyric acid] glycol ester, triethylene glycol-bis [3-(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 1,6-hexanediol-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], pentaerythrityl-terakis [3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 2,2-thio-diethylene bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1-[2-{3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl oxy}ethyl]-4-{3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl}propionyl oxy}-2,2,6,6-tetramethyl piperazine, etc.

Specific examples of the phenol compound expressed by chemical formula (4) in this invention include 4,4'-buthylidene bis (3-methyl-6-tert-butylphenol), 2, 2'-methylene bis-(4-methyl-6-tert-butyl phenol), 2,2'-methylene bis-(4-ethyl-6-tert-butyl phenol), etc.

Examples of the triazol compound expressed by chemical formula (5) in this invention include, for example, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-tert-butylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzo triazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-amylphenyl)benzotriazol, 2-{2'-hydroxy-3'-(3",4",5",6"-tetrahydrophthalimidemethyl)-5'-methylphenyl} benzo triazol, etc.



The benzophenone compound expressed by chemical formula (6) in this invention may be, for example, 2,4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy 4-n-octoxy benzophenone, 2-hydroxy-4-dodecyl oxy benzophenone, 2,2'-dihydroxy-4,4'-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone, bis(2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoyl phenyl methane), 2-hydroxy-4-methoxy-2'-carboxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octadecyloxy benzophenone, 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloxy)propoxybenzophenone, etc.

The amount of formamidine compound, hindered amine compound, phenol compound, benzotriazole compound, and benzophenone compound in the polychloroprene latex composition of this invention is not restricted specifically. However, when fade resistance, shelf life, and cost of the polychloroprene based latex composition are considered, 0.01 to 30 mass parts per the total amount per 100 mass part of polychloroprene based latex by solid conversion are preferred. More preferably, it is 0.2 to 10 mass parts. If the amount is less than 0.01 mass part, improvement of fade resistance is not sufficient. On the other hand, if it exceeds 30 mass parts, the unit price becomes expensive, and it is regarded as a practical problem.

The adhesive of this invention contains the above polychloroprene latex composition. Preferably, a tackiness agent is added. Although the amount of tackiness agent is not regulated, it should be between 5 mass parts to 150 mass parts (solid parts) per 100 mass parts of polychloroprene base latex (solid part). If it is in this range, sufficient adhering strength at normal conditions can be maintained. More preferably, addition of 10 to 100 mass parts is preferred to balance adhering features.

The tackiness agent above means specifically rhodine resin, polymerized rhodine resin,  $\alpha$ -pinene resin,  $\beta$ -pinene resin, terpene phenol resin, C5 base petroleum resin, C9 base petroleum resin, C5/C9 base petroleum resin, DCPD base petroleum resin, alkyl phenol resin, xylene resin, coumarone resin, coumarone indene resin, etc. For example, when used for attaching the bottom or part of a shoe, since it is possible to use a heating and drying process, resin with 80 to 160°C softening point is preferred.

When a tackiness agent is added, although the combination method is not specifically restricted, in order to uniformly disperse the resin in the adhesive, it is preferred to use an emulsion. Manufacturing methods for the emulsion of tackiness agent include dissolving the material in an organic solvent such as toluene and forming an emulsion/dispersion in water. The organic solvent is removed by heating under reduced pressure. In another method the material is emulsified /dispersed by smashing into corpuscles. Among these methods, the former method which can manufacture an emulsion with finer corpuscles is preferred.

There are cases where the pH of the polychloroprene based latex composition is changed during storage by de-hydrochloride reaction. If necessary, zinc oxide can be added as an acid receiving agent, and this phenomenon can be controlled. When zinc oxide is added, the properties of the zinc oxide (corpuscle diameter, relative surface area) are not specifically restricted.

The crystal base of the zinc oxide is not specifically restricted and it can be either non-crystal or hexaperitectic. The manufacturing method for the zinc oxide is not restricted specifically, and it can be manufactured by the French method (indirect method), American method (direct method), or the wet method. The French method (indirect method) manufactures zinc oxide powder by heating zinc metal to approximately 1000°C and evaporating it and oxidizing it by a heated gas. The American method (direct method) manufactures zinc oxide powder by adding a reducing agent to a natural mineral containing zinc and evaporating zinc directly and oxidizing it by a heated gas. A wet method means a method which synthesizes zinc oxide using a water phase reaction. For

example, it is acquired by adding a soda ash solution to a zinc chloride solution and precipitating basic zinc carbonate and washing it and drying it and baking it at approximately 600°C.

The corpuscle shape of the zinc oxide in this invention is not restricted specifically, and it can be spherical, acicular, flake, polyhedron, irregular, etc.

When zinc oxide is added to the polychloroprene based latex composition, its amount is 0.01 to 50 mass parts, preferably 0.2 to 20 mass parts per 100 mass parts of solid polychloroprene based latex. If it is in this range, solvent resistance can be improved more. If the amount of zinc oxide is less than 0.1 mass part, its effect as an acid receiving agent is not sufficient. On the other hand, if it exceeds 50 mass parts, it may damage adhering strength.

The method of adding the zinc oxide is not restricted specifically. It can be added as a powder or it can be added as a water dispersion using a suitable dispersing agent. However, the latter method is more uniform, which is preferred.

The polychloroprene based latex composition or adhesive of this invention may contain, depending on the required performance, tackiness agent, filling agent, film making assistance agent, UV absorbing agent, antioxidant, plasticizer, curing agent, curing promotion agent, anti-foaming agent, anti-bacteria agent, anti-dust agent, etc.

When the viscosity of the main agent is adjusted, tackiness increasing agent can be added. Examples of this tackiness increasing agent include, for example, sodium polyacrylate, water-soluble polyurethane, polyurethane based emulsion, alkali swelling type acryl based emulsion, carboxymethyl cellulose (CMC), methyl cellulose (MC), hydroxy ethyl cellulose (HEC), hydroxy propyl cellulose (HPC), synthetic smectite, etc.

Fillers are effective in lowering the manufacturing cost. Specific examples of fillers include calcium carbonate, aluminum hydroxide, titanium oxide, barium sulfate, synthetic silica, etc.

Film forming agents include, for example, propylene glycol, n-butyl ether, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentadiol monoisobutylate, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentadiol diisobutylate, etc.

Specific examples of curing promoters include dithio carbamate based, xantogen based, thiuram based, aldehyde ammonia based, thiourea based, thiazole based, sulfene amide based, guanidine based, etc.

Specific examples of dithiocarbamate based promoters include, for example, pentamethylene dithiocarbamate piperidine salt, pipercolil dithiocarbamate pipercoline salt, dimethyl zinc dithiocarbamate, dibutyl zinc dithiocarbamate, N-ethyl-N-phenyl zinc dithiocarbamate, N-pentamethylene zinc dithiocarbamate, dibenzyl zinc dithiocarbamate, diethyl sodium dithiocarbamate, dibutyl sodium dithiocarbamate, dimethyl copper dithiocarbamate, dimethyl cuprous iron dithiocarbamate, diethyl tellurium dithiocarbamate, etc.

Specific examples of xanthogenate based promoters include butyl zinc xanthogenate, isopropyl zinc xanthogenate, etc.

Examples of thiuram based promoters include tetramethyl thiuram disulfide, tetraethyl thiuram disulfide, tetrabutyl thiuram disulfide, tetrakis (2-ethylhexyl)thiuram disulfide, tetramethyl thiuram monosulfide, dipentamethylene thiuram tetrasulfide, etc.

Specific examples of aldehyde ammonium based promoters include hexamethylene teramine, etc.

Specific examples of thiourea based promoters include N,N'-diphenyl thio urea, trimethyl thio urea, N,N'-diethyl thio urea, etc.

Specific examples of thiazole based promoters include 2-mercapto benzothiazole, dibenzothiazole sulfide, 2-mercapto benzothiazole zinc salt, cyclohexyl amine salt of 2-mercapto

benzothiazole, 2-(N,N'-diethyl thiocarbamoilthio)benzothiazole, 2,(4'-morpholinodithio)benzothiazole, etc.

Specific examples of sulfenamide based promoters include N-cyclohexyl-2-benzothiazolil sulfene amide, N-tert-butyl-2-benzothiazolil sulfene amide, N-oxydiethylene-2-benzothiazolil sulfene amide, N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazolil sulfene amide, etc.

Specific examples of guanidine based promoters include 1,3-diphenyl guanidine, di-o-tolylguanidine, 1-o-tolylbiguanide, di-o-tolylbiguanide of dicatchol bolate, etc.

Various crosslinking agents can be added to the polychloroprene latex composition of this invention if desired. Specifically, there are compounds with methylol groups such as melamine resin, compounds with epoxy groups such as epoxy resin, compounds with isocyanate groups (isocyanate compounds) such as block isocyanate compounds or water dispersion type isocyanate compounds, compounds with oxazoline, compounds which have 2 or more hydroxyl groups such as phenol resin or glycol groups, compounds with imino groups (imine compounds), etc.

Among these, isocyanate compounds are the best since it not only bonds with the polychloroprene base (co)polymer or hydroxyl group or carboxyl group in the emulsifier but also reacts with water and produces an isocyanate derivative, and a great deal of improvement in water-proof adhering strength or heat resistant adhering strength is expected. Water dispersion isocyanate compounds are products with hydrophilic groups in a polyisocyanate polymer which has structure such as biuret, isocyanurate, urethane, urethozion, allophanate, and it is acquired from aliphatic groups and/or alicyclic diisocyanate.

That is, it is a self emulsifying type isocyanate compound which can be dispersed in water as corpuscles by stirring.

The aliphatic and/or alicyclic isocyanate may be, for example, tetramethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), trimethyl hexamethylene diisocyanate, lysinediisocyanate (LDI), isophorone diisocyanate (IPDI), water-added xylylene diisocyanate (water added XDI), tolylene diisocyanate (TDI), 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI), polymerized MDI, xylylene diisocyanate (HDI), naphthalene diisocyanate (NDI), paraphenylene diisocyanate (PPDI), tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI), dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI), isopropylidene bis(4-cyclohexyl isocyanate) (IPC), cyclohexyl diisocyanate (CHPI), tolyzine diisocyanate (TODI), etc. Among these, HDI, MDI, IPDI, and water added XDI are easily manufactured and are good.

The effect of the isocyanate compound as a crosslinking agent depends on the ratio of isocyanate group calculated by the method regulated in JIS K-7301 rather than the starting material compound. In order to acquire good adhering strength, the ratio of isocyanate group of the water-dispersion type isocyanate compound to be used should be in the range of 17 to 25 mass %.

Conditions of use of the adhesive of this invention are not restricted specially.

Materials that can be bonded include wood, concrete, rubber, china, etc. For example, for shoes, it can be used to bond the same or different kinds of materials (woven fabric, nonwoven fabric; material: nylon, polyester, cotton, etc.), natural leather (cow leather, kangaroo leather), artificial leather (polyurethane, polyvinyl chloride resin), cured rubber (SBR, BR, CR), resin (nonfoamed body or foamed body; material: polyurethane, EVA, etc.).

The application method and applicator are not restricted either. For example, there are curtain coating, bar coating, roll coating, etc. Types of roll coating include gravure roll coating, reverse gravure roll coating, etc. For instance, for shoes, the insole can be continuously roll coated uniformly. To attach the sole, since the application area is small, manual brushing is preferred.

The pressing device, conditions, and pressure used in depend on the application and are not restricted. Compression can be done by hot pressing or at room temperature.

In the following, this invention is going to be explained by examples of practice. However, these examples of practice do not restrict this invention in any way. "Parts," in the following sentences mean mass parts unless noted otherwise.

[polymerization example 1]

A 3 liter reaction container was used to dissolve 4 parts of non-uniform rhodine acid, 1 part of naphthalene sulfonate formalin condensation (product name: Demol N manufactured by Kao), and 1.5 part of sodium hydroxide in 110 parts of water. Next, 100 parts of chloroprene monomer and 0.2 part of dodecyl mercaptane were added to this solution. After it was emulsified at 40°C, polymerization was done up to 98 % ratio of monomer following conventional methods using sodium sulfite and potassium persulfate as initiators under nitrogen.

After polymerization was stopped by adding a stopping agent, the solids concentration was adjusted to 50 % and the latex was supplied to the following tests.

[example of practice 1 to 18, example of comparison 1 to 7]

The material from example 1 was combined with polychloroprene based latex with the compounding preparation shown in table 1, and the chloroprene based latex composition of examples of practice 1 to 18 and examples of comparison 1 to 7 were acquired. The units of the compound amount is mass per solid part.

In the examples of practice and examples of comparison, N-(4-ethoxy carbonyl phenyl)-N'-methyl-N'-phenylformamidine which is a formamidine compound, bis (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny) sebacate which is a hindered amine compound (product name: Thinuvin 765, manufactured by Chiba Specialty Chemicals) were directly added to the chloroprene based latex.

Concerning the N'N'-bis (3-aminopropyl) ethylene diamine-2,4-bis [N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidil) amino]-6-chloro-1,3,5-triazine condensation which is hindered amine compound-2 (product name: CHMASSORB 119FL, manufactured by Chiba Specialty Chemicals), n-octadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl) propionate which is phenol compound-1 (product name: Antege W-300 manufactured by Kawaguchi Chemical Manufacturing), 4,4'-butylidenebis-(6-t-butyl-3-methylphenol) which is phenol compound-2 (product name: Irganox 1076 manufactured by Chiba Specialty Chemicals), 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole which is benzo triazole (product name: Tinuvin 326, manufactured by Chiba Specialty Chemicals), 2-hydrox-4-n-octoxybenzophenone which is benzophenone (product name: Tomisove 800, manufactured by Yoshiki Fine Chemicals); 40 parts of each compound, 57 parts of pure water, and 3 part of dialkyl sodium sulfosuccinate solution as an emulsifier (product name: Pelex OT-P, manufactured by Kao) were mixed in wet condition. By milling and mixing them in a china ball mill for one day, an emulsion was manufactured. These emulsions were supplied to the tests.

Fade resistance of the polychloroprene based latex composition of example of practice 1 to 18 and example of comparison 1 to 7 were evaluated by the following methods.

[evaluation method of photo resistance discoloration]

Polychloroprene based latex composition was applied for 200 g/m<sup>2</sup> on an absorbing paper Sym-1 (manufactured by Kokuyo) by brushing. It was dried at 23°C for 3 hours. A 300 w light bulb ULTRA-VITALUX SUN LUMP (manufactured by OSRAM, Germany) was used to irradiate

the inside of a metal case for 12 to 24 hours. During irradiation, the temperature inside the metal case was controlled at 50°C, and the distance between the light source and sample was 250 mm.

The color tone was measured using a multi spectrometer (manufactured by Suga Shikenki), and the color difference ( $\Delta E$ ) with a china made standard white board ( $L^*=92.62$ ,  $a^*=0.14$ ,  $b^*=2.95$ ) was measured.

Also,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  are color space coordinates regulated by CIE (Commission International de l'Eclairage) 1976, and each of them shows a White direction coordinate, Green-Red coordinate, and Yellow-Blue coordinate.

The results acquired from example of practice 1 to 18 and example of comparison 1 to 7 are shown in table 1.

Table 1

	Example of Practice																		Example of Comparison						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6	7
CR Latex	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
formaldehyde compound	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
hindered amine base compound 1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
hindered amine base compound 2			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
phenol compound 1					0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
phenol compound 2				1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
benzotriazole compound					0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
benzophenone compound															1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Fade resistance	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	25	18	20	14	14	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	32	20	31	16	16	16	16	22	18	19	16	20	18	21	21	20	18	18	22	26	24	43	43	42	42

[example of practice 19 to 36, example of comparison 8 to 140]

The polychloroprene based latex acquired from polymerization example 1 above was compounded following the preparation in table 2, and the chloroprene latex composition of examples of practice 19 to 36 and examples of comparison 8 to 14 were acquired. The units are solid weight parts.

A tackiness adding resin consisting of a 53 % emulsion of terpene phenol resin with 150°C softening point (product name: Tamanole E-100, manufactured by Arakawa Chemical Manufacturing) was used.

Fade resistance was evaluated for the polychloroprene based latex composition of examples of practice 19 to 38 and examples of comparison 8 to 14 the same as examples of practice 1 to 18 and examples of comparison 1 to 7 above.

[evaluation of adhering strength]

1. manufacturing method of sample for adhering strength evaluation (cured SBR/cured SBR)

Each side of two pieces of cured SBR (size of glued part is 20 mm width x 70 mm length) was buffed with a buffing machine, and the buffed surface was washed with acetone. After washing, it was wiped with gauze permeated with a 3 % ethyl acetate solution of trichloro isocyanurate. After it was dried for 10 minutes at 23°C, it was wiped with gauze permeated with CR solvent based primer available at stores (product name P-79 manufactured by Notape Manufacturing Co.). Next, it was dried for 10 minutes at 60°C, and a latex coating of 150 g (wet)/m<sup>2</sup> was applied with a brush. After it was dried for 3 hours at 23°C, a latex composition of 200 g (wet)/m<sup>2</sup> was applied on top of that with a brush, and it was dried for 5 minutes at 70°C. A latex composition of 200 g (wet)/m<sup>2</sup> was again applied with a brush, and it was dried for 5 minutes



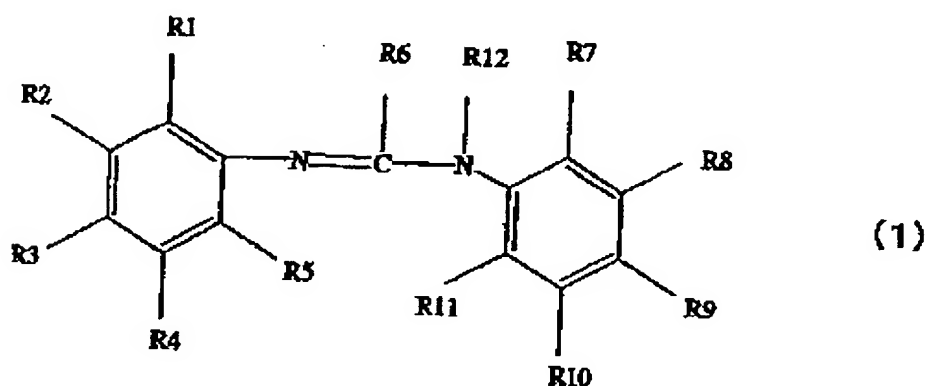
It is also obvious from table 2 that the fade resistance of the adhesive composition of this invention (examples of practice 19 to 36) is superior to that of the former adhesive compositions (examples of comparison 8 to 14).

Sphere of patent request

(Claim 1)

Polychloroprene based latex composition which has characteristic that it contains polychloroprene based latex and a formamidine compound that is indicated by the following chemical formula (1).

Chemical formula (1)

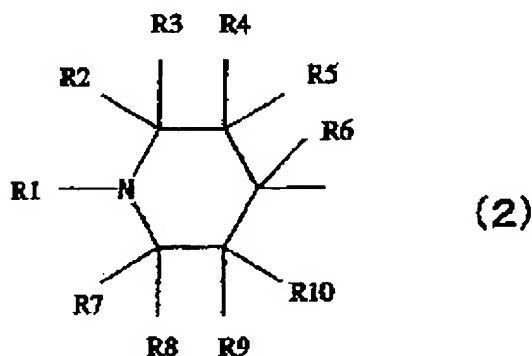


(In the formula, R1 to R11 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms or substitution alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

(Claim 2)

The polychloroprene based latex composition in 1 which contains a hindered amine based compound which has at least one functional group expressed by the following chemical formula (2).

Chemical formula (2)

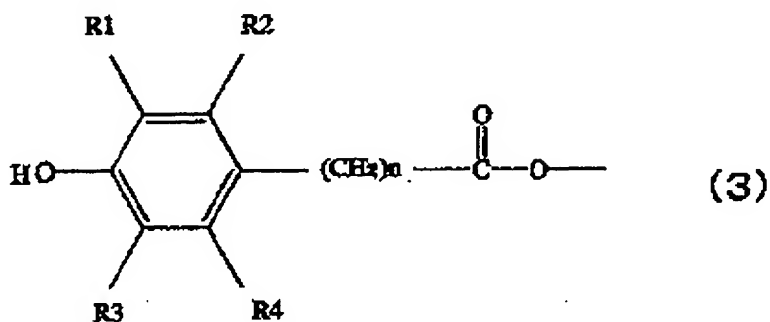


(In the formula, R1 to R10 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms or substitution alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

(Claim 3)

Polychloroprene based latex composition in 1 or 2 which contains a phenol based compound which has at least one functional group expressed by the following chemical formula (3).

Chemical formula (3)

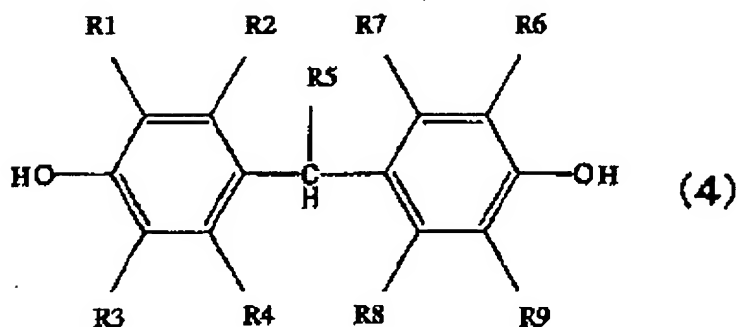


(In the formula, R1 to R4 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 5 carbon atoms, and they can be either identical or different. n indicates an integer from 1 to 10.)

(Claim 4)

Polychloroprene based latex composition in 1 to 3 which contains a phenol compound expressed by the following chemical formula (4).

Chemical formula (4)



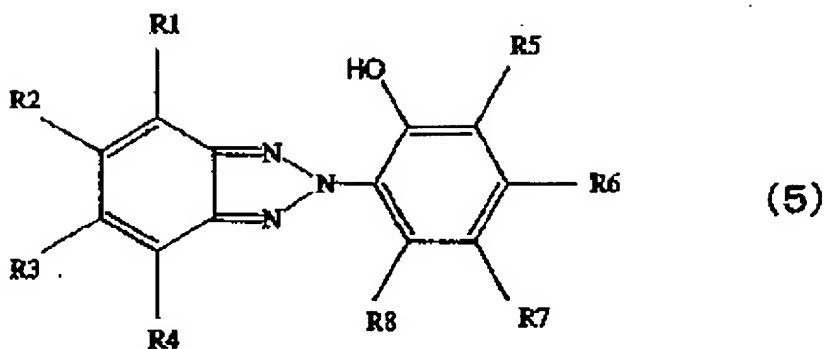
(In the formula, R1 to R9 show hydrogen atoms or alkyl groups with 1 to 5 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

(Claim 5)

Polychloroprene based latex composition in 1 to 4 which contains a benzotriazole compound expressed by the following chemical formula (5).

Chemical formula (5)



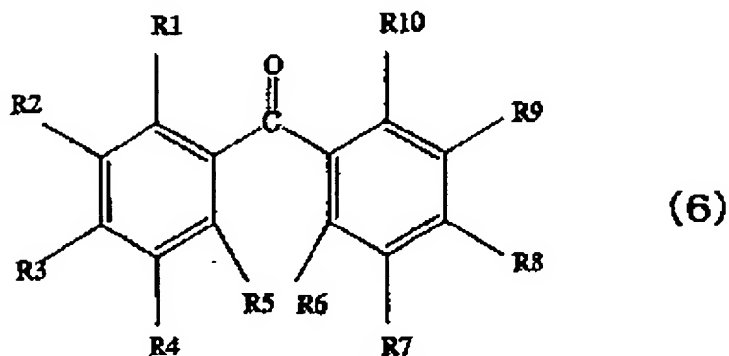


(In the formula, R1 to R8 show hydrogen atoms, halogen atoms, or alkyl groups with 1 to 5 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

(Claim 6)

Polychloroprene based latex composition in 1 to 5 which contains a benzophenone compound expressed by the following chemical formula (6).

Chemical formula (6)



(In the formula, at least one of R1 to R10 is a hydroxyl group and the remaining show halogen atoms, or sulfuric acid, or alkyl groups with less than 20 carbon atoms, or substitution alkyl groups with less than 20 carbon atoms, and they can be either identical or different.)

(Claim 7)

Polychloroprene based latex composition which contains polychloroprene based latex, a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5), and a benzophenone compound expressed by chemical formula (6).

(Claim 8)

Polychloroprene based latex composition which contains a hindered amine based compound which has at least one functional group expressed by the chemical formula (2), a benzotriazole compound

expressed by chemical formula (5), or a benzophenone compound expressed by chemical formula (6).

(Claim 9)

Polychloroprene based latex composition which contains a phenol based compound which has at least one functional group expressed by chemical formula (3) and/or a phenol compound expressed by chemical formula (4) and a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5), or a benzophenone compound expressed by chemical formula (6).

(Claim 10)

Polychloroprene based latex composition which contains a hindered amine based compound which has at least one functional group expressed by chemical formula (2) and/or a phenol compound expressed by chemical formula (4) and a benzotriazole compound expressed by chemical formula (5).

(Claim 11)

Polychloroprene based latex composition in 1 to 10 where the total amount of compound expressed by chemical formula (1) to (6) is 0.01 to 30 mass parts per 100 mass parts by solid conversion of polychloroprene latex.

(Claim 12)

Polychloroprene based latex composition stated in 1 to 11 where zinc oxide is contained for 0.01 to 50 mass parts per 100 mass parts by solid conversion of polychloroprene latex.

(Claim 13)

Polychloroprene based latex composition stated in 1 to 11 where zinc oxide is contained for 0.01 to 50 mass parts per 100 mass parts by solid conversion of polychloroprene latex.

(Claim 14)

Adhesive which has a tackiness agent in the polychloroprene based latex composition in any claim from 1 to 12 above.

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/085977 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 11/02, 式会社 青海工場内 Niigata (JP). 渡邊 浩佑 (WATANABE, Kosuke) [JP/JP]; 〒949-0305 新潟県 西頸城郡 青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03954
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 19 日 (19.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-122396 2001 年 4 月 20 日 (20.04.2001) JP  
特願2001-152353 2001 年 5 月 22 日 (22.05.2001) JP  
特願2001-152354 2001 年 5 月 22 日 (22.05.2001) JP  
特願2001-153688 2001 年 5 月 23 日 (23.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8455 東京都千代田区 有楽町 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 砂田 潔 (SUNADA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒949-0305 新潟県 西頸城郡 青海町大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区 神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LATEX COMPOSITION

(54) 発明の名称: ラテックス組成物

(57) Abstract: A polychloroprene latex composition having excellent color fastness to light. The composition is obtained by compounding a polychloroprene latex with either one member selected among a formamidine compound, hindered amine compound, phenol compound, benzotriazole compound, and benzophenone compound each having a specific structure or a combination of these. An adhesive comprising this composition has excellent color fastness to light while retaining intact adhesive properties.

(57) 要約:

優れた耐光変色性を有するポリクロロブレン系ラテックス組成物の配合処方を提供する。ポリクロロブレン系ラテックスに、特定の構造を有するホルムアミジン化合物、ヒンダードアミン系化合物、フェノール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物から選ばれた 1 種若しくはこれらを組み合わせたものを配合することにより、優れた耐光変色性を有するポリクロロブレン系ラテックス組成物が得られる。この組成物を用いた接着剤は、接着物性を損なうことなく優れた耐光変色性を示す。

WO 02/085977 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## ラテックス組成物

## 技術分野

本発明は、含浸紙、繊維のバインダー、接着剤等に使用可能であるポリクロロプレン系ラテックス組成物に関するものである。

## 背景技術

従来、ポリクロロプレン系ラテックス組成物の耐光変色性を向上させる方法としては、フェノール系酸化防止剤を配合する方法、酸化亜鉛を配合する方法が有効であることが知られている。

例えば、特開 2 0 0 0 - 8 6 8 2 1 号公報（電気化学工業株式会社）では、特定構造のフェノール系化合物をポリクロロプレン系ラテックスに配合することにより、波長 3 0 0 n m 未満の紫外線に対する変色性を改良することを提案している。

また、特開平 1 1 - 2 0 9 5 2 3（電気化学工業株式会社）では、平均粒径 2 0 0 n m の微粒子酸化亜鉛を配合することで、ポリクロロプレン系ラテックス組成物の耐光変色性を改良することを発明している。

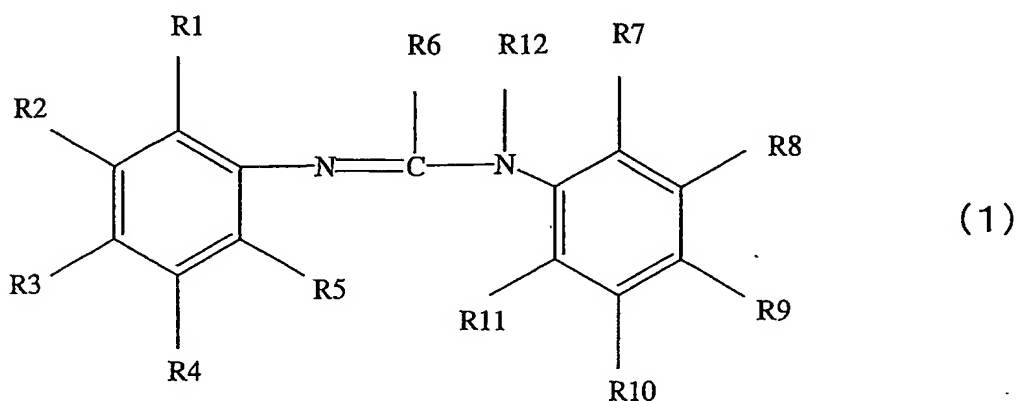
しかしこれらの従来技術では、耐光安定性が不十分な場合があり、更なる改良が求められていた。

本発明は、優れた耐光変色性を有するポリクロロプレン系ラテックス組成物の新規な配合処方を提供することを目的としている。

## 発明の開示

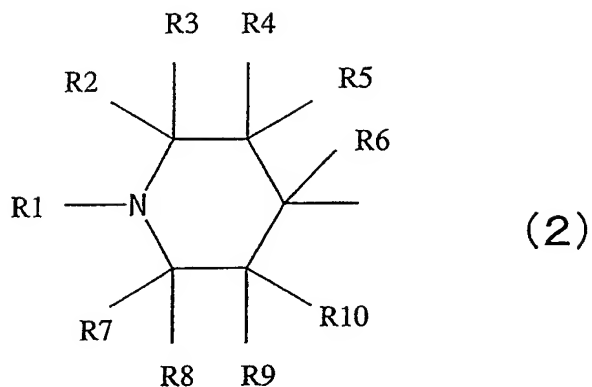
本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、以下に示す、ポリクロロブレン系ラテックスに、特定の構造を有するホルムアミジン化合物、ヒンダードアミン系化合物、フェノール系化合物、トリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物等を単独または併用して配合することによって、耐光変色性が大幅に改良されることを見出し本発明に至った。また、上述したポリクロロブレン系ラテックス組成物に粘着付与樹脂を配合することにより耐光変色性に優れた接着剤をも発明するに至った。

1. ポリクロロブレン系ラテックスと、下記の化学式（1）で表されるホルムアミジン化合物と、を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。



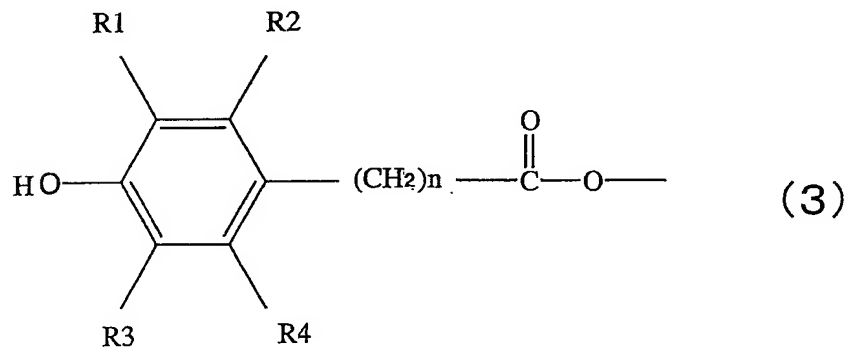
（ここで、R 1～R 1 1 は水素原子または炭素数 1～1 0 のアルキル基もしくは炭素数 1～1 0 の置換アルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。）

2. 下記の化学式（2）で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とする上記 1 に記載されたポリクロロブレン系ラテックス組成物。



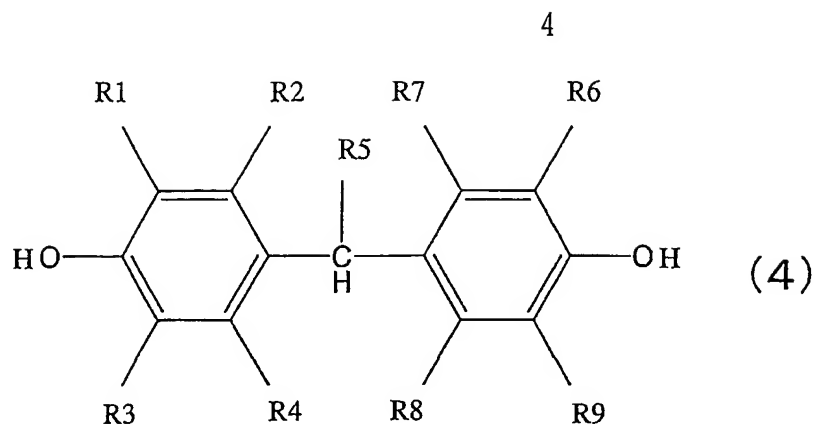
(ここで、R 1～R 10は水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数1～10の置換アルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

3. 下記の化学式(3)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するフェノール系化合物を含有することを特徴とする上記1または上記2に記載されたポリクロロブレン系ラテックス組成物。



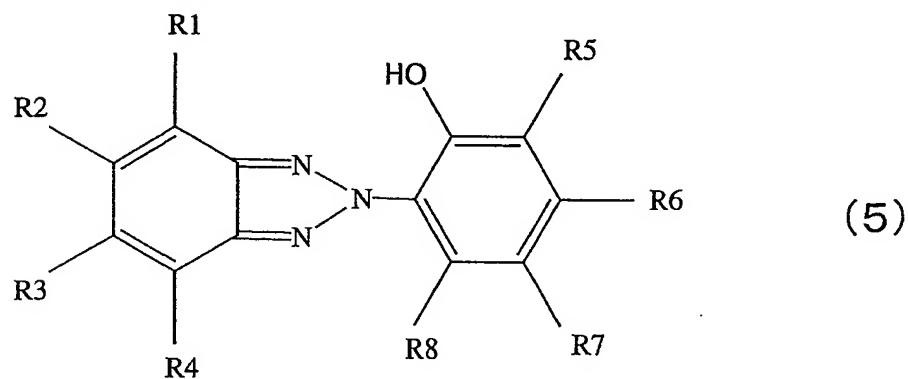
(ここで、R 1～R 4は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。nは1～10の整数を表す。)

4. 下記の化学式(4)で表されるフェノール化合物を含有することを特徴とする上記1～上記3のいずれか1項に記載されたポリクロロブレン系ラテックス組成物。



(ここで、R 1～R 9 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

5. 下記の化学式 (5) で表されるベンゾトリアゾール化合物を含有することを特徴とする上記 1～上記 4 のいずれか一項に記載されたポリクロロプレン系ラテックス組成物。

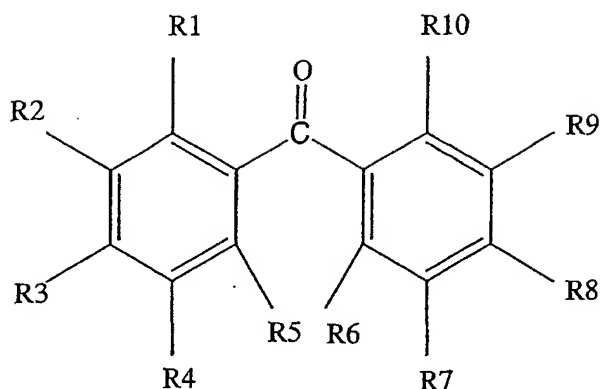


(ここで、R 1～R 8 は水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

6. 下記の化学式 (6) で表されるベンゾフェノン化合物を含有することを特徴とする上記 1～上記 5 のいずれか一項に記載されたポリクロロプレン系ラテックス組成物。



5.



(6)

(ここで、R1～R10のうち少なくとも一つが水酸基であり、残りは、水素原子または硫酸基または炭素数20以下のアルキル基もしくは炭素数20以下の置換アルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

7. ポリクロロブレン系ラテックスと、上記化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物と、上記化学式(6)で表されるベンゾフェノン化合物と、を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。

8. 上記化学式(2)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するヒンダードアミン系化合物と、上記化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物または化学式(6)で表されるベンゾフェノン化合物と、を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。

9. 上記化学式(3)で表される官能基を分子内に一つ以上有するフェノール系化合物および/または上記化学式(4)で表されるフェノール化合物と、上記化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物または上記化学式(6)で表されるベンゾフェノン化合物と、を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。

10. 上記化学式(2)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するヒンダードアミン系化合物と、上記化学式(3)で表される官能基を分子内に一つ以上有するフェノール系化合物および/または上記化学式(4)で表されるフェノール化合物および/または上記化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物と、を含有することを特

徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。

11. 化学式(1)～(6)で表される化合物の合計含有量が、ポリクロロブレンラテックスの固形分換算で100質量部に対して0.01～30質量部である上記1～10のいずれか1項記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物。

12. 酸化亜鉛が、ポリクロロブレンラテックスの固形分換算で100質量部に対して0.01～50質量部含有される上記1～11のいずれか1項記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物。

13. 上記1～12のいずれか1項記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

14. 上記1～12のいずれか1項記載のポリクロロブレン系ラテックス組成物に粘着付与樹脂を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の内容を詳細に説明する。

本発明におけるポリクロロブレン系ラテックスとは、2-クロロ-1,3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）単独、またはクロロブレンと共重合可能な単量体の1種類以上の単量体混合物を、乳化剤及び／または分散剤の存在下、水を媒体として重合して得られた重合体または共重合体を主成分とするラテックスである。

クロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種類以上用いても構わない。

本発明では、クロロブレンと共重合可能な単量体としては、カルボキシル基含有ビニル単量体も使用される。該カルボキシル基含有ビニル単量体としては、例えば、メタク

リル酸、アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などが挙げられ、必要に応じて2種類以上のカルボキシル基含有ビニル単量体を用いて構わない。その中でも特に、メタクリル酸（2-メチルプロペン酸または $\alpha$ -メチルアクリル酸ともいう）が乳化共重合した際の制御が容易である。

共重合によって、ポリマー鎖中にカルボキシル基を導入したポリクロロブレン系ラテックスを接着剤に使用すれば、公知の各種架橋剤との組み合わせにより、常態接着力や耐水接着力や耐熱接着力を向上させることができることが既に知られている。

カルボキシル基含有ビニル単量体を使用してポリクロロブレン系ラテックスを製造する場合、該単量体の仕込み量は、全単量体の合計100質量部のうち、カルボキシル基含有ビニル単量体が0.01～10質量部であることが好ましい。カルボキシル基含有ビニル単量体が0.01質量部以下であれば、各種架橋剤との架橋反応性は期待しにくく、カルボキシル基含有ビニル単量体が10質量部よりも多くなると、架橋剤を添加した時のポットライフが短くなる場合があり、あまり好ましくない。

本発明におけるポリクロロブレン系ラテックスの乳化重合に使用される乳化剤及び／または分散剤は特に限定されるものではなく、通常ポリクロロブレンラテックスに使用されている各種アニオン型、ノニオン型、カチオン型のものが使用できる。アニオン型の乳化剤としては、カルボン酸型、硫酸エステル型等があり、例えば、ロジン酸のアルカリ金属塩、炭素数が8～20個のアルキルスルホネート、アルキルアリールサルフェート、ナフタリンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドの縮合物等が挙げられる。ノニオン型の具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその共重合体（例えば、アクリルアミドとの共重合体）、ポリビニルエーテルまたはその共重合体（例えば、マレイン酸との共重合体）、ポリビニルピロリドンまたはその共重合体（例えば、酢酸ビニルとの共重合体）、あるいは、これら（共）重合体を化学修飾したもの、あるいはセルロース系誘導体（ヒドロキシエチルセルロース）等を挙げることができる。カチオン型の具体

例としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩等があり、例えば、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

本発明におけるポリクロロブレン系ラテックス中の乳化剤及び／または分散剤の添加量は、初期仕込み単量体の合計100質量部に対して0.5～10質量部が好ましい。0.5質量部未満の場合には、乳化力が十分でなく、10質量部を超えるとラテックス組成物を接着剤用途に使用した場合に耐水接着力を低下させてしまう。

本発明における(共)重合体の重合条件は、特に限定されるものではなく、重合温度、重合触媒、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率、脱モノマー、濃縮条件等を適切に選定、制御することで、固形分濃度、トルエン可溶部の分子量、トルエン不溶分(ゲル含有量)等を調整することが可能である。

本発明における(共)重合体の重合温度は特に限定されるものではないが重合反応を円滑に行うために、重合温度を10～50℃とすることが好ましい。重合触媒は、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物等であり、特に限定されるものではない。

本発明における(共)重合体の連鎖移動剤の種類は特に限定されるものではなく、通常クロロブレンの乳化重合に使用されるものが使用できる。例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。

本発明における(共)重合体の重合停止剤(重合禁止剤)は特に限定されるものでなく、例えば、2,6-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等が使用できる。

本発明における（共）重合体の最終重合率は、特に限定されるものではなく、任意に調節することができ、未反応のモノマーは脱モノマー操作によって除去されるが、その除去方法は特に限定されるものではない。

本発明のポリクロロブレンラテックスは、濃縮あるいは、水等の添加で希釈することで、固形分濃度を必要な濃度に制御することができる。濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定されるものではない。接着剤の乾燥速度、及び接着剤主剤の貯蔵安定性を考慮すると、ポリクロロブレンラテックスの固形分濃度は、40～65質量%が好ましく、なかでも45～62質量%が好適である。

本発明におけるポリクロロブレン系ラテックスは、（共）重合体のトルエン不溶分（ゲル含有量）が5～70質量%であれば、初期接着力と常態接着力のバランスに優れた接着剤とすることができる。トルエン不溶分が5質量%より低い場合には常態接着力が不十分であり、逆に70質量%を越える場合には初期接着力が不十分となる場合がある。

本発明のポリクロロブレン系ラテックス組成物に用いられる上記化学式（1）で表されるホルムアミジン化合物としては、具体的には、エチル4-[[（エチルフェニルアミノ）メチレン]アミノ]ベンゾエート、N-（4-エトキシカルボニルフェニル）-N'-メチル-N'-フェニルホルムアミジン等が例示される。

本発明で用いられる上記化学式（2）で表されるヒンダードアミン系化合物としては、コハク酸ジメチル-1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-（1,1,3,3-テトラメチルブチル）アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}]ヘキサメチレン[{（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ}]-N,N'-ビス-（3-アミノプロピル）エチレンジアミ

ン-2, 4-ビス [N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピリジル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス (1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、2-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) 2-n-ブチルマロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルノトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート等が挙げられる。

本発明で用いられる上記化学式 (3) で表される官能基を有するフェノール系化合物としては、具体的には、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1-[2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ} エチル]-4-{3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

げられる。

本発明で用いられる上記化学式(4)で表されるフェノール化合物としては、具体的には、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)等が例示される。

本発明で用いられる上記化学式(5)で表されるトリアゾール化合物としては、具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-{2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル}ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

本発明で用いられる上記化学式(6)で表されるベンゾフェノン化合物としては、具体的には2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキ

シー４－（２－ヒドロキシ－３－メタクリロキシ）プロポキシベンゾフェノン等が挙げられる。

本発明のポリクロロブレンラテックス組成物におけるホルムアミジン化合物、ヒンダードアミン系化合物、フェノール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物等の添加量は特に限定されるものではない。しかし、ポリクロロブレン系ラテックス組成物の耐光変色性及び貯蔵安定性及び配合コストを考慮すれば、固形分換算でポリクロロブレン系ラテックス１００質量部に対して、トータル添加量として０．０１～３０質量部が好ましく、更に好ましくは０．２～１０質量部である。添加量が０．０１質量部より少ない場合は、耐光変色性の改良が充分ではなく、３０質量部を超えた場合には組成物単価が高価になってしまい実用上問題と思われる。

本発明の接着剤は、上述のポリクロロブレンラテックス組成物を含有してなる接着剤であり、好ましくは粘着付与樹脂を配合したものである。粘着付与樹脂の配合量は特に規定されるものではないが、ポリクロロブレン系ラテックスを固形分で１００質量部に対して、５質量部（固形分）以上１５０質量部（固形分）未満が好適である。この範囲であれば、十分な常態接着力を維持することができる。更に好ましくは、１０質量部以上１００質量部以下の添加が接着特性のバランスから好ましい。

ここでいう粘着付与樹脂とは、具体的には、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、Ｃ５留分系石油樹脂、Ｃ９留分系石油樹脂、Ｃ５／Ｃ９留分系石油樹脂、ＤＣＰＤ系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などである。例えば、履き物の靴底または部品の接着に使用する場合には、加熱乾燥工程を備えることが可能であるので、この場合には選定する樹脂の軟化点温度は８０～１６０℃のものが好ましい。

粘着付与樹脂を配合する場合、その配合方法は特に限定されないが、接着剤中に樹脂を均一に分散させるために、エマルジョンとしてから配合することが好ましい。さらに



粘着付与樹脂のエマルジョンの製法には、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを、乳化剤を用いて水中に乳化／分散させた後、有機溶剤を減圧しながら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉碎して乳化／分散させる方法などがあるが、より微粒子のエマルジョンが製造できる前者が好ましい。

ポリクロロブレン系ラテックス組成物は、ポリクロロブレン系重合体の脱塩酸反応によって、貯蔵中にpHが変化する場合があり、必要に応じて受酸剤として酸化亜鉛を配合することで、この現象を抑制することができる。酸化亜鉛を配合する場合、酸化亜鉛の性状（粒子径、比表面積）は特に限定されない。

酸化亜鉛の結晶系は特に限定されず、非晶または六方晶系のどちらでも構わない。酸化亜鉛の製法も特に限定されず、フランス法（間接法）、アメリカ法（直接法）、湿式法のいずれによって製造された物でも良い。フランス法（間接法）とは、金属亜鉛を約1000℃に加熱して気化させ、熱空気によって酸化させて酸化亜鉛粉末を製造する方法である。アメリカ法（直接法）とは、亜鉛を含む天然鉱石に還元剤を添加して直接亜鉛を気化させ、熱空気によって酸化させて酸化亜鉛粉末を製造する方法である。湿式法とは、水相反応で酸化亜鉛を合成する方法であり、例えば、塩化亜鉛水溶液にソーダ灰水溶液を加え、塩基性炭酸亜鉛を沈降させ、これを水洗し、乾燥後、約600℃で煅焼することで得られる。

本発明における酸化亜鉛の粒子形状は特に限定されず、球状、針状、鱗片状（板状）、紡錘状、多面体状、不定形等のいずれであっても良い。

酸化亜鉛をポリクロロブレン系ラテックス組成物に配合する場合、その配合量は、ポリクロロブレン系ラテックスの固形分100質量部に対し、0.01～50質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～20質量部である。この範囲であれば、さらに耐溶剤性を向上させることができる。酸化亜鉛が0.01質量部未満の場合には受酸剤としての効果が充分でなく、50質量部の場合には接着強度を損なう可能性がある。

酸化亜鉛の配合方法は特に限定されず、粉末の状態で配合しても、任意の分散剤を用いて水分散液を作成してから配合しても良いが、接着剤の主剤中に均一に分散させることができる後者が好ましい。

本発明のポリクロロブレン系ラテックス組成物または接着剤には、要求性能に合わせて、増粘剤、充填剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、消泡剤、抗菌剤、防霉剤等を任意に添加することもできる。

主剤の粘度を調節する場合には、増粘剤を添加すれば良く、具体的な増粘剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリウレタン、会合型ポリウレタン系エマルジョン、アルカリ膨潤型アクリル系エマルジョン、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、合成スメクタイト等が挙げられる。

また、製品コストを下げるためには、主剤に充填剤を添加することが有効であり、具体的な充填剤としては、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、合成シリカ等が挙げられる。

造膜助剤としては、プロピレングリコール、*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールモノイソブチレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジイソブチレート等が挙げられる。

加硫促進剤の具体例としては、ジチオカルバミン酸塩系、キサントゲン塩系、チウラム系、アルデヒドアンモニア系、チオウレア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、グアニジン系等が配合可能である。

ジチオカルバミン酸塩系の具体例としては、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ピペコリルジチオカルバミン酸ピペコリン塩、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-エチ

ルーN-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等が挙げられる。

キサントゲン酸塩系の具体例としては、ブチルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛等が挙げられる。

チウラム系の具体例としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。

アルデヒドアンモニア系の具体例としては、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。

チオウレア系の具体例としては、N, N'-ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素等が挙げられる。

チアゾール系の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(N, N'-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が挙げられる。

スルフェンアミド系の具体例としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。

グアニジン系の具体例としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジ-orthoトリルグアニジン、1-orthoトリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-orthoトリルグアニ

ジン塩等が挙げられる。

本発明のポリクロロブレンラテックス組成物に架橋剤が添加される場合、該架橋剤としては、公知の各種架橋剤を選択すれば良い。具体的には、メラミン樹脂等のメチロール基を有する化合物、エポキシ樹脂等のエポキシ基を有する化合物、ブロックイソシアネート化合物や水分散型イソシアネート化合物などのイソシアネート基を有する化合物（イソシアネート化合物）、オキサゾリン基を有する化合物、フェノール樹脂やグリコール類のような分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、イミノ基を有する化合物（イミン化合物）等が挙げられる。

なかでもイソシアネート化合物は、ポリクロロブレン系（共）重合体あるいは乳化剤の水酸基あるいはカルボキシル基と結合するだけでなく、水と反応してイソシアネート誘導体を生成するため、大きな耐水接着力や耐熱接着力の向上を期待することができ、最も好適である。なお、水分散型イソシアネート化合物とは、脂肪族及び／または脂環族ジイソシアネートから得られる、分子内にビュレット、イソシアヌレート、ウレタン、ウレトジオン、アロファネート等の構造を有するポリイソシアネートポリマーに親水基を導入したものである。

つまり、水中に添加・攪拌すると、水中で微粒子として分散することが可能な自己乳化型イソシアネート化合物である。

脂肪族及び／または脂環族イソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート（LDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水添キシリレンジイソシアネート（水添XDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、重合MDI、キシリレンジイソシアネート（XDI）、ナフチレンジイソシアネート（NDI）、パラフェニレンジイソシアネート（PPDI）、テトラメチル

キシリレンジイソシアネート (TMXDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI)、イソプロピリデンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート) (IPCI)、シクロヘキシルジイソシアネート (CHPI)、トリジンジイソシアネート (TODI) 等が挙げられる。中でも、HDI、MDI、IPDI、水添XDIは、工業的に入手し易く良好である。

イソシアネート化合物の架橋剤としての効果は、原料化合物よりもむしろ、JIS K-7301で規定される方法によって算出したイソシアネート基含有率によって左右される。良好な接着力を得るためには、使用する水分散型イソシアネート化合物のイソシアネート基含有率が、17~25質量%であることが好ましい。

本発明の接着剤の使用条件は特に限定されない。

被着体としては、木材、コンクリート、ゴム、陶器などが挙げられ、例えば履き物では、布類 (ナイロン、ポリエステル、綿などの編織布、不織布)、天然皮革 (牛皮、カンガルー皮など)、人工皮革 (ポリウレタン、ポリ塩化ビニル樹脂など)、加硫ゴム (SBR、BR、CR)、樹脂 (ポリウレタン、EVAなどの非発泡体または発泡体) の同種または異種の接着に用いることができる。

塗布する方法及び装置の仕様は特に限定されない。具体的にはカーテンフローコーター法、バーコーター法、ロールコーター法等が挙げられ、さらにロールコーター法には、グラビアロールコーター法、リバースグラビアロールコーター法等がある。例えば、履き物では、インソール (中敷き) では連続的に均一に塗布することが可能であるロールコーター法が好ましく、靴底や部品の接着においては、塗布面積が小さいために刷毛による手作業が好ましい。

接着の際に必要な応じて使用される、圧着装置や圧着条件、プレス圧力は特に限定されず、2つの被着体を重ねた後の圧着操作は、加熱プレスまたは常温プレスのいずれであっても好適に使用できる。

以下、実施例により本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。尚、文中の部数は、特に断りの無い限り質量部を表す。

[重合例1]

内容積3リットルの反応器を用いて、水110部に、不均化ロジン酸4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（商品名デモールN（花王株式会社製））1部、水酸化ナトリウム1.5部を溶解した。この溶液中にクロロブレン単量体100部、ドデシルメルカプタン0.2部を加え、40℃で乳化した後、窒素雰囲気下、亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として用い、定法にしたがって単量体の添加率98%まで重合を行った。

重合停止剤の添加により重合を停止した後、固形分濃度を50%に調整した。該ラテックスを以下の試験に供した。

[実施例1～18、比較例1～7]

重合例1で得られたポリクロロブレン系ラテックスに表1の配合処方で配合し、実施例1～18、比較例1～7のクロロブレン系ラテックス組成物を得た。配合量の単位は、固形分当たりの質量である。

実施例及び比較例中、ホルムアミジン化合物である、N-（4-エトキシカルボニルフェニル）-N'-メチル-N'-フェニルホルムアミジン、ヒンダードアミン化合物-1である、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバケート（商品名：Thinuvin 765、チバスペシャリティケミカルズ株式会社製）はクロロブレン系ラテックスに直接添加した。

また、ヒンダードアミン化合物-2である、N'-N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物（商品名：CHMASSORB 119FL、チバスペシャリティケミカルズ株式会社製）、フ

エノール化合物-1である、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-  
t-ブチルフェニル)プロピオネート(商品名:アンテージW-300、川口化学工業  
株式会社製)、フェノール化合物-2である、4,4'-ブチリデンビス-(6-t-ブ  
チル-3-メチルフェノール)(商品名:Irganox 1076、チバススペシャルテ  
ィケミカルズ株式会社製)、ベンゾトリアゾールである、2-(2'-ヒドロキシ-3'  
-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(商品名:T  
inuvin 326、チバススペシャルティケミカルズ株式会社製)、ベンゾフェノンであ  
る、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(商品名:トミソープ800、  
吉富ファインケミカル株式会社製)については、各化合物を40部、純水を57部、乳  
化剤としてジアルキルスルホコハク酸ナトリウム水溶液(商品名:ペレックスOT-P、  
花王株式会社製)をウェットで3部を混合し、陶磁器ボールミルで1日間粉碎攪拌する  
ことにより乳化液を作製した。これらの乳化液を試験に供した。

実施例1~18、比較例1~7のポリクロロブレン系ラテックス組成物の耐光変色性  
を以下の方法で評価した。

〔耐光変色性の評価方法〕

ポリクロロブレン系ラテックス組成物を、吸取紙シム-1(コクヨ株式会社製)に刷  
毛で $200\text{ g/m}^2$ 塗布し、 $23^\circ\text{C}$ で3時間乾燥させ、300W電球のULTRA-V  
ITALUX SUN LUMP(OSRAM社製/ドイツ)を光源とし、金属ケース  
内で12~24時間照射させた。なお、照射中は、金属ケース内温度が $50^\circ\text{C}$ に制御さ  
れており、光源と試料の距離は250mmに設定されている。

色調は、多光源分光測色計Multi Spectro Colour Meter  
(スガ試験機株式会社製)により、陶磁製標準白板( $L^*=92.62$ 、 $a^*=0.14$ 、  
 $b^*=2.95$ )との色差( $\Delta E$ )を測定した。

なお $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ は、CIE(Commission International

de l'Éclairage) 1976で規定されている色空間 (Color Space) の座標軸であり、それぞれWhite方向座標, Green-Red座標, Yellow-Blue座標を示す。

実施例1～18、比較例1～7の得られた評価結果を表1に示した。



表 1

	実施例																		比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6	7
CRラテックス	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ホルムアミン化合物	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5																		
ヒンダードアミン化合物-1		1.5		1.5	1.5	1.5	1.5		2	2	2	2	0.5				1								
ヒンダードアミン化合物-2			1.5																						
フェノール化合物-1					0.5		1			0.5			0.5		1	0.5				3	1.5		1.5		
フェノール化合物-2				1			0.5	1		0.5		1	0.5	1		0.5					1.5		1.5		
ペンゾトリアゾール					1	0.5	0.5	1	1	0.5	0.5		0.5					1				3	1.5	1.5	
ペンゾフェノン													1	2	2	2	2	2							
耐光変色性(ΔE)																									
	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	13	12	12
	33	16	20	14	14	12	12	18	14	12	12	15	14	19	18	17	15	15	58	50	44	42	39	38	38
	38	20	31	16	16	15	15	25	18	16	16	20	18	21	21	20	18	18	63	55	54	48	45	42	42

[実施例19～36、比較例8～14]

重合例1で得られたポリクロロブレン系ラテックスを用いて、表2の配合処方で配合し、実施例19～36、比較例8～14のクロロブレン系ラテックス組成物を得た。配合量の単位は、固形分重量である。

なお、粘着付与樹脂は、軟化点150℃のテルペンフェノール樹脂の53%エマルジョン（商品名：タマノルE-100、荒川化学工業株式会社製）を使用した。

実施例19～38及び比較例8～14のポリクロロブレン系ラテックス組成物の耐光変色性評価方法は、実施例1～18及び比較例1～7と同じである。

#### 「接着強度の評価」

##### 1. 接着強度評価用サンプルの作成方法

[加硫SBR/加硫SBR]

加硫SBR（糊代部のサイズは幅20mm×長さ70mm）2枚各々の片面をバッフィング・マシーンでバッフィングし、バッフィング面をアセトンで洗浄する。洗浄後、トリクロロイソシアヌル酸の3%酢酸エチル溶液をしみ込ませたガーゼで拭き、23℃室温で10分間乾燥後、市販のCR溶剤系プライマー（商品名P-79/ノーテープ工業株式会社製）をしみ込ませたガーゼで拭いた。60℃雰囲気中で10分間乾燥させ、150g(wet)/m<sup>2</sup>のラテックス組成物を、刷毛で塗布し、23℃雰囲気中で3時間乾燥させた後、その上から200g(wet)/m<sup>2</sup>のラテックス組成物を刷毛で塗布し、70℃雰囲気中で5分間乾燥させた。さらにもう一度200g(wet)/m<sup>2</sup>のラテックス組成物を刷毛で塗布し、70℃雰囲気中で5分間乾燥させた後、張り合わせ、ハンドローラーで圧着した。

[発泡EVA/ポリエステル布]

厚さ5mm、密度95kg/m<sup>3</sup>の独立気泡の発泡EVAシート（品名：3F-10/三福工業株式会社製）に、200g(wet)/m<sup>2</sup>のラテックス組成物を、ロールコーターで塗布し、70℃雰囲気中で4分間乾燥させ、その上にポリエステル織編布を重ね、130℃に加熱されたプレス機械によって1kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧着した。

## 2. 接着強度の評価方法

### [初期接着強度]

23℃雰囲気中で10分間養生後、引張試験機で引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

### [常態接着強度]

23℃雰囲気中で5日間養生後、引張試験機で引張速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

実施例19～36、比較例8～14の得られた評価結果を表2に示した。

なお表2中のMFはMaterial Failureの略であり、発泡EVAシートが破壊することを意味する。



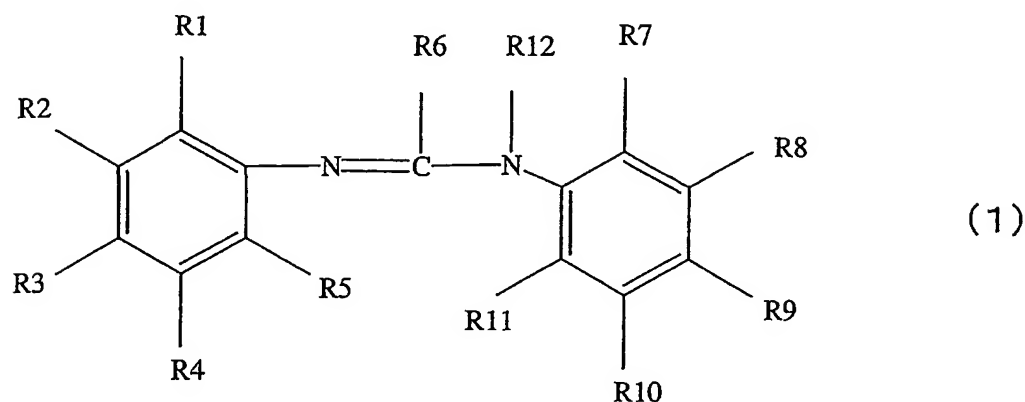
#### 産業上の利用可能性

表 1 より明らかな如く、本発明のポリクロロプレン系ラテックス組成物の配合処方（実施例 1 ～ 18）の耐光変色性は、従来の配合処方（比較例 1 ～ 7）の耐光変色性よりも優れている。

また、表 2 より明らかな如く、本発明の接着剤組成物（実施例 19 ～ 36）の耐光変色性は、従来の接着剤組成物（比較例 8 ～ 14）の耐光変色性よりも優れている。

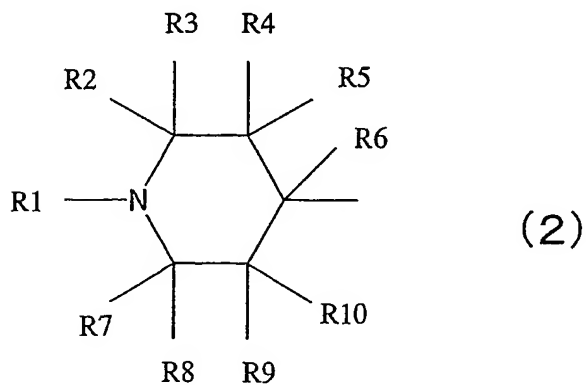
## 請求の範囲

1. 下記の化学式(1)で表されるホルムアミジン化合物を含有することを特徴とするポリクロロブレン系ラテックス組成物。



(ここで、R1～R11は水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数1～10の置換アルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

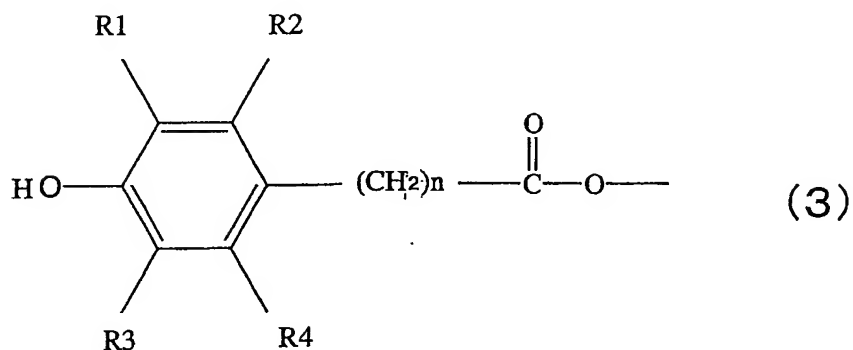
2. 下記の化学式(2)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載されたポリクロロブレン系ラテックス組成物。



(ここで、R1～R10は水素原子または炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数

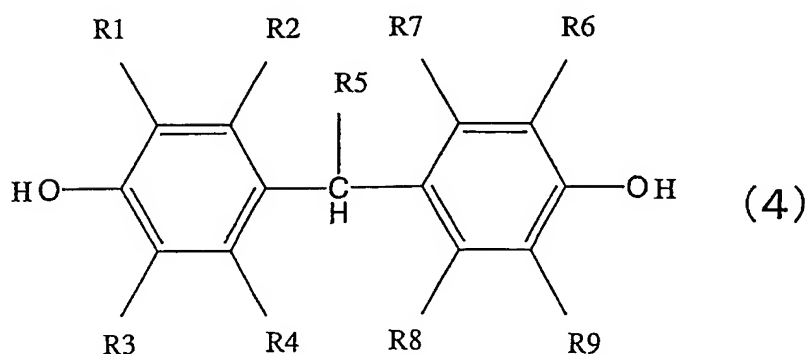
1～10の置換アルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。）

3. 下記の化学式(3)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するフェノール系化合物を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載されたポリクロロプレン系ラテックス組成物。



(ここで、R1～R4は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。nは1～10の整数を表す。)

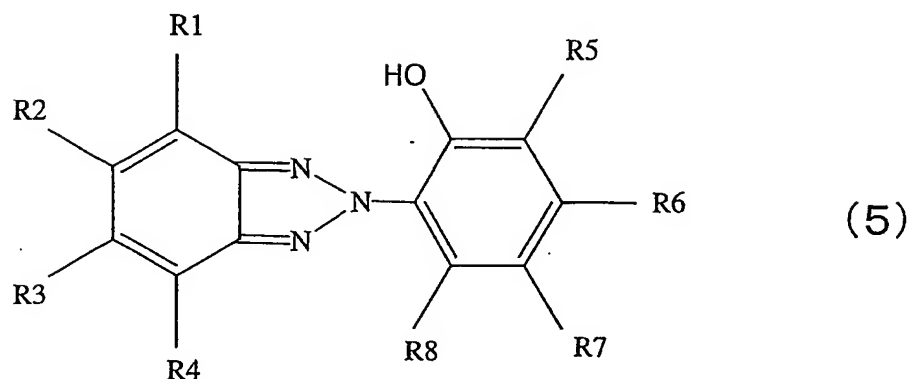
4. 下記の化学式(4)で表されるフェノール化合物を含有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載されたポリクロロプレン系ラテックス組成物。



(ここで、R1～R9は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

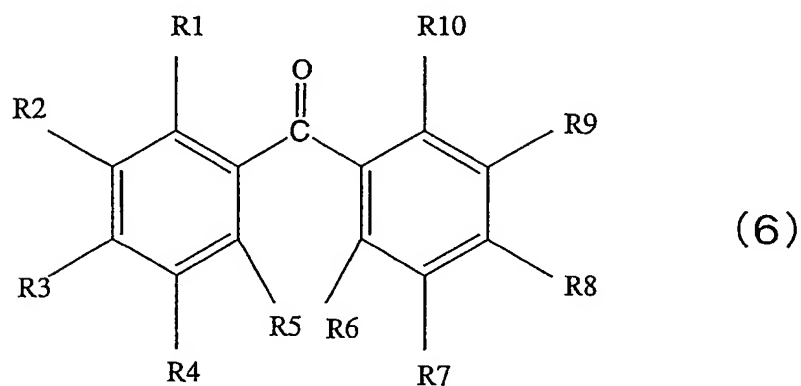
5. 下記の化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物を含有することを特徴と

する請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載されたポリクロロブレン系ラテックス組成物。



(ここで、R 1～R 8は水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

6. 下記の化学式 (6) で表されるベンゾフェノン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載されたポリクロロブレン系ラテックス組成物。



(ここで、R 1～R 10のうち少なくとも一つが水酸基であり、残りは、水素原子または硫酸基または炭素数 20 以下のアルキル基もしくは炭素数 20 以下の置換アルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

7. 化学式 (5) で表されるベンゾトリアゾール化合物と化学式 (6) で表されるベン



ゾフェノン化合物とを含有することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物。

8. 化学式(2)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するヒンダードアミン系化合物と、化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物または化学式(6)で表されるベンゾフェノン化合物とを含有することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物。

9. 化学式(3)で表される官能基を分子内に一つ以上有するフェノール系化合物および/または化学式(4)で表されるフェノール化合物と、化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物または化学式(6)で表されるベンゾフェノン化合物とを含有することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物。

10. 化学式(2)で表される官能基を分子内に少なくとも一つ有するヒンダードアミン系化合物と、化学式(3)で表される官能基を分子内に一つ以上有するフェノール系化合物および/または化学式(4)で表されるフェノール化合物および/または化学式(5)で表されるベンゾトリアゾール化合物とを含有することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物。

11. 化学式(1)～(6)で表される化合物の合計含有量が、ポリクロロプレンラテックスの固形分換算で100質量部に対して0.01～30質量部である請求項1～10のいずれか1項記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物。

12. 酸化亜鉛が、ポリクロロプレンラテックスの固形分換算で100質量部に対して0.01～50質量部含有される請求項1～11のいずれか1項記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物。

13. 請求項1～12のいずれか1項記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

14. 請求項1～12のいずれか1項記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物に粘着付与樹脂を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03954

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L11/02, C08K5/29, 5/3432, 5/13, 5/3417, 5/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L11/02, C08K5/29, 5/3432, 5/13, 5/3417, 5/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-53776 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 February, 1995 (28.02.95), (Family: none)	1-14
A	EP 433808 A (Bayer AG), 26 June, 1991 (26.06.91), & JP 4-20535 A	1-14
A	JP 51-8352 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 January, 1976 (23.01.76), (Family: none)	1-14
A	JP 45-574 B (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 09 January, 1970 (09.01.70), (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 June, 2002 (25.06.02)

Date of mailing of the international search report  
09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08L11/02, C08K5/29, 5/3432, 5/13, 5/3417, 5/07		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08L11/02, C08K5/29, 5/3432, 5/13, 5/3417, 5/07		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-53776 A(旭電化工業株式会社)1995.02.28 (ファミリーなし)	1-14
A	EP 433808 A(BAYER AG)1991.06.26 & JP 4-20535 A	1-14
A	JP 51-8352 A (電気化学工業株式会社)1976.01.23 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 45-574 B (東洋ゴム工業株式会社)1970.01.09 (ファミリーなし)	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	25.06.02	国際調査報告の発送日 09.07.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4 J 8416
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		